高分子凝集剤「アラフロク A-185」による 紙パルプ工場の排水処理について

Waste Water Treatment of Pulp and Paper Mill by the
High Polymer Flocculant "Araflock A-185"

荒川林産化学工業株式会社 研究部 大 西 陽

Arakawa Forest Chemical Industries, Ltd. Akira Onishi

1. 緒 言

紙・パルプ工業は製鉄工業と共に典型的な用水型産業といわれ、それに伴ってこれまで大量の排水が排出されて来たが、近年の深刻な水不足と共に、河川・海などの公共用水域の汚染問題から発展して水質保全上の排水規制が非常に厳しくなってきたため、その排水処理は緊急を要する重大な問題となっている。紙・パルプ工場の排水は、大別して抄紙排水とパルプ排水に分けられるが、これから固体と液体とを精度良く分離して有効物質の回収と処理水の再使用を計ることは、単に経済的に非常に有利であるばかりでなく、公害防止という社会的責任の上でも重要である。この固一液分離には自然沈殿法、マイクロストレーナー法、薬品凝集法（浮上分離法、凝集沈殿法）などがあるが、現状としては薬品凝集法以外あまり効果がない。凝集剤としては古くから硫酸バンドが用いられて来たが、最近、分離効率を飛躍的に向上させる助剤として合成高分子凝集剤が脚光を浴びて来た。

当社では新しく合成高分子凝集剤「アラフロク A-185」を開発し、紙・パルプ工場の排水処理に適用して好結果を得て来たが、ここにその一端を紹介し、ご参考に供することにする。

2. 凝集と凝集剤

水に懸濁・分散している粒子の沈降する速度は、原則として次のストークスの法則によっている。

$$V = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}$$

即ち、粒子の沈降速度 V は、水の粘性係数 η をほぼ一定とすれば、粒子と水の比重差 $(\rho - \rho_0)$ に比例し、粒子半径 r の 2 乗に比例することになる。つまり、水中に懸濁している微細な粒子をお互にくっつけてフロック化させれば、見掛けの半径が大きくなり、粒子の沈降は促進されることになる。

水に懸濁しているコロイド粒子は、ブラウン運動に

より常に衝突の機会を持っているが、粒子が表面に固定層と拡散 2 重層からなる電気 2 重層を有し、表面の ζ -電位が負に帯電しているため、お互いに反撥し合っていて結合出来ないでいる。これ等粒子を Van der Waal's の粒子間力が作用する距離まで近づけるには、 ζ -電位に打ち勝つ活性化エネルギーが必要で、そのために一般に電解質つまり反対符号の金属イオンが添加される。電解質としては多価の無機塩、とりわけ硫酸バンドが広く使用されている。

硫酸バンドは水に溶かすとアルミニウムの水和縮合ミセルを形成し、3 価のカチオン $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ として懸濁粒子の表面電位を低下させるのに働く。このミセルは pH5.5~7.0 ではお互いに架橋し合って $[\text{Al}_3(\text{OH})_{20}(\text{OH}_2)_x]^{4+}$ や $[\text{Al}_3(\text{OH})_{20}(\text{OH}_2)_x]^{5+}$ のごとく正のコロイドイオンの形をとり、水中のこれと反対荷電のコロイド粒子を表面に吸着して沈殿する。即ち、硫酸バンドは液の PH が弱酸性~中性領域において最高の凝集効果を示す。このように硫酸バンドには粒子の表面電位を中和する作用と表面吸着の作用があるが、生成フロックの大きさに限度があり、更に大きなフロックを作って沈降を促進するために一般に有機高分子凝集剤が併用される。

高分子凝集剤の作用機構は、主に粒子および微細なフロック間に架橋吸着してこれらを巨大なフロックにさせるのに働く。しかし過量に用いると逆に分散剤的な働きを呈して来る可能性があるので注意しなければならない。高分子凝集剤としては種々の天然および合成の水溶性高分子が考えられるが、一般に高分子量で分子が長鎖状に伸び且つ極性基の多いもの程有効である。中でもポリアクリルアミド系高分子は、これ等の特性および経済性を満たしたものとして高分子凝集剤の主流を占めている。ポリアクリルアミドの原料であるアクリルアミドは、高分子凝集剤基質として以下の特徴を有している。

- 1) モノマーおよび高分子量のポリマーとも良好な水溶性を示す。

- 2) モノマー 1 単位に 1 個の極性基—CONH₂ 基を有し、その強力な凝集エネルギーにより吸着性が抜群である。
- 3) 重合性に富み高分子量のものが得られ易い。また他種モノマーとの共重合性も良く、種々の性質のポリマーが得られる。
- 4) 酸アミド基(—CONH₂)は化学反応性に富むため、高分子反応により容易にアニオンおよびカチオンに変性される。その結果、分子はイオン基同志の反撥によりさらに延伸される。
- 5) 原料の供給が安定し、コスト低下が期待出来る。当社が新しく開発した「アラフロック A-185」は、このポリアクリルアミド系に属する高分子凝集剤で、以下にその性状、特長、使用方法および最近の使用実績などについて概略を述べる。

3. アラフロック A-185 の性状

外 観	無色透明粘稠液
有効成分	3%以上
pH	6±1
荷 電	アニオン性
溶 解 性	冷水に容易に稀釈溶解する。

4. アラフロック A-185 の特長

- 1) アラフロック A-185 は高度に重合した線状高分子で、分子中に数多くの活性基を有しているため、微量添加で懸濁粒子を強固な大型フロックに速やかに凝集させる。また排水中の BOD、COD および色度を有効に低下させる。
- 2) 懸濁粒子の沈降・浮上・分離・濾過速度を早めるので、排水処理プラントの能力アップと共に合理化を可能にする。
- 3) 硫酸バンドの助剤として使用すれば、その使用量を節減することが出来、PH 管理が容易となり、生成スラッジの量も減少する。
- 4) 製品が液状で、冷水に容易に稀釈溶解するので作業性は簡便である。
- 5) 品質が安定で、稀釈液の経日変化による効果減は全くない。

5. アラフロック A-185 の使用法

5.1 添加濃度

アラフロック A-185 は、凝集操作時に強力な攪拌が期待出来ないことから、排水への分散を出来るだけ良くするため、0.02~0.1%溶液に稀釈溶解して添加することが望ましい。稀釈はルサップミキサーにて 3~5

段階で行なうか、あるいは溶解槽で 1%程度に薄め、定量ポンプで一定量ずつ送りつつパイプ中で 10~50 倍量の水で稀釈して添加する方法もある。なお、溶解をあまり剪断力の強いもので行なうと、高分子が破壊され凝集力が低下する恐れがあるので、300~500 回転程度の攪拌機が適当である。

5.2 添加量

アラフロック A-185 は懸濁質の粒度が大きい場合は単独使用も可能であるが、一般に硫酸バンドの助剤として使用され、硫酸バンドで充分凝結されたフロックに架橋吸着してフロックをさらに巨大化させる。

硫酸バンドおよびアラフロックの適正添加量は、排水の種類および内容、要求される処理度、処理装置、操作方法などによって大きく影響されるため、事前にジャーテストにより充分検討することが必要である。一般に硫酸バンドは 20~200 ppm (純分) 添加し、必要に応じて消石灰、カーバイドカス、苛性ソーダにて pH を略中性に戻したのち、アラフロックを 0.5~2.0 ppm (純分) 添加するのが望ましい。なお、アラフロックは硫酸バンドが懸濁水に十分に分散し反応した後には添加することが重要である。また排水の性状や流量の変動に対しては、アラフロックの添加量を一定に保ち、硫酸バンドの添加量を変えてアクションをとるのが便利である。一般にアラフロックを併用することにより、硫酸バンドの添加量を減らすことが可能で、また生成スラッジ量が減少する。

5.3 添加位置

高分子凝集剤は添加場所の選定が非常に重要である。凝集剤は懸濁水に分散し、懸濁物と接触反応し、生成したフロックが熟成生長するために、懸濁水と緊密に接触混合されることが必要で、またフロックの破壊を招くような機械的シエアのかからない所を選ぶ必要がある。浮上分離法では硫酸バンドをフロキュレーターで添加し、アラフロックを浮上槽の手前、即ちポンプ後のパイプ中などに添加するの一法である。また必要添加量を 2~3 回に分割して適当な位置に添加すれば、処理効果の向上が期待出来る。

6. アラフロック A-185 の使用例

6.1 抄紙排水(白水)への応用

紙・パルプ工場の排水のうちで、抄紙排水はバルブ排水にくらべてはるかに処理が容易ですでに実施されている。抄紙排水は原料パルプの種類と叩解度、抄紙速度、填料の種類と添加量などによってその性状が異なるが、一般に微細繊維や填料を多く含む白濁状を呈しているが、有機物質は少なく、BOD が低いのが特

色である。白水を処理して繊維分および処理水それぞれを回収再使用することは、経済的に極めて有利であるばかりでなく、公害防止上大きな効果があることは言うまでもない。

白水処理には一般に浮上分離法が用いられる。浮上法は白水中に真空法あるいは加圧法にて微細な気泡を発生させ、これを繊維など表面が疎水性の懸濁物に付着させて見掛けの比重を下げ浮上分離させるものである。この際、効率良く行なうためには、凝集剤を添加して懸濁物をフロック化させ、気泡がその表面に付着

し易くさせることが必要である。分離された懸濁スラリーは原料チェストなど原質系へ戻し、また処理された水はシャワー用水や種口での稀釈水、損紙離解水などとして使用され、また放流も可能である。

アラフロック A-185 を某社の板紙抄紙排水の浮上処理に適用した結果を表 1 に示した。硫酸バンドは白水ピットで 30 ppm 添加され、またアラフロックは 0.05% に稀釈してコロイドエサセレータの処理水の循環部に 1.0 ppm 添加された。

浮上物は回収してアンコ部に使用され、処理された

表 1 板紙抄紙排水の浮上分離処理結果

添 加 量 (ppm)		外 観	pH	懸 濁 物 質 (ppm)	透 視 度	COD (ppm)
硫酸バンド	アラフロック					
原	水	灰 濁	6.4	788	4.0	115.7
30	0	灰 濁	5.9	210	6.5	98.3
30	1.0	透 明	5.9	21	14.5	66.5

透明な水は一部損紙離解水として再使用され、他は放流された。

6.2 パルプ排水（総合排水）への応用

各種パルプの蒸煮液や洗滌液は、リグニンや全糖類などの溶解有機成分を多量に含むため、色度および BOD、COD が極めて高く、悪臭や泡立ちもあってその処理を経済的に行なうことは非常に困難である。このうち、KP の蒸煮液は濃縮燃焼されて薬液および水質部の 95% 以上が回収再使用されるため、排水量は相対的に少なくなり、また比較的処理され易い形となっている。最近、SCP 蒸煮液についても一部の工場で同様の試みがなされつつある。しかし、一般にパルプ

排水は、他の洗浄排水、晒排水、抄紙排水などに稀釈されたいわゆる総合排水として排出されるため、その全排水量は極めて多くなり、水質汚濁に大きな影響を与えている。総合排水の処理法としては、主に凝集法が用いられ、上記の浮上分離法以外に沈殿法も用いられているが、理想的にはこれらと吸着および活性汚泥法の組み合わせが望ましい。

アラフロック A-185 を某社のパルプおよび抄紙排水からなる総合排水の浮上処理に適用した結果を表 2 に示す。硫酸バンドはコロイドエサセレーターのフロキュレーターで 120 ppm 添加され、アラフロック A-185 は 0.1% に稀釈したのち浮上槽の手前に 0.5

表 2 総合排水の浮上分離処理結果

添 加 量 (ppm)		pH	懸 濁 物 質 (ppm)	透 視 度	COD (ppm)
硫酸バンド	アラフロック				
原	水	8.9	306.5	3.0	311.2
120	0	6.1	149.3	5.0	178.1
120	0.5	6.2	79.8	21.5	87.6

ppm 添加された。

アラフロックの添加によりフロックは強固となって機械的シェアーに強くなり、また処理された水は懸濁物質や COD の減少と共に色度の低下も認められた。

最後にアラフロック A-185 の凝集沈殿法への応用例を示す。某社のパルプ排水に抄紙排水の一部が混入した総合排水の凝集沈殿処理にアラフロックを使用した結果を表 3 に示す。硫酸バンド 150 ppm、消石灰

50 ppm を添加して原水 pH を中性に調節し、アラフロックは 0.1% に稀釈して 1.2 ppm 添加された。

以上の実施例で見る如く、アラフロック A-185 を硫酸バンドの助剤として種々の紙・パルプ工場の排水処理に使用し、良好な結果を得た。一般に抄紙排水には硫酸バンド 20～60 ppm、アラフロック 0.5～1.0 ppm またパルプ排水を含む総合排水には硫酸バンド 100～200 ppm、アラフロック 0.5～2.0 ppm 添加する

表 3 総合排水の凝集沈殿処理結果

添 加 量 (ppm)			pH	懸濁物質 (ppm)	透 視 度	COD (ppm)
硫酸バンド	消 石 灰	アラフロック				
原	水		5.3	174	3.0	170.5
150	50	0	7.2	121.6	5.5	145.3
150	50	1.2	7.2	51.0	23.0	88.0

のが適当である。

写真 1 総合排水に対するアラフロック A-185 の効果

中央 原水、総合排水

左 中央のものに硫酸バンド 150 ppm 添加した場合

右 中央のものに硫酸バンド 90 ppm, アラフロック A-185 1.5 ppm 添加した場合

7. 結 び

高分子懸集剤「アラフロック A-185」を紙・パルプ工場の排水処理に適用し、その実際例につき概略を紹介した。

紙・パルプ工場の排水のうちで、抄紙白水および KP 工場の排水処理は高分子凝集剤の使用により比較的容易になったが、他のパルプ排水を含む総合排水では、特に脱色・脱臭および COD, BOD の減少が今後に残された課題である。また大量に生成するスラッジの処理についても、海洋投棄が困難な状況下では濃縮燃焼処理が主体になるものと考えられるが、そのためには有機高分子凝集剤の使用が必然的なものになると思われる。

終わりに、「アラフロック A-185」が紙・パルプ工業の工業用水確保並びに公害問題解決の点で少しでも寄与出来んことを切に願うものである。

(原稿受付 昭 45. 11. 20)

国内雑誌掲載文献一覧

紙パルプの技術 昭和 45 年 11 月 (21 巻 1 号)

町田誠之 内添剤としてのポリアクリル酸ヒドラジドについて (p.1~4, 表 9, 図 0)

川口清一 石油樹脂サイズ剤について (p.5~9, 図 10, 表 0)

中西 篤 マニラ麻パルプのディスク・リファイナーによる叩解試験 (p.10~13, 表 4, 図 5)

深沢 昭 長谷川式の故紙連続処理装置について (p.14~16, 図 1, 表 1)

岩室義之 原質調製におけるガラクトマンナンの効果 (p.17~29, 図 12, 表 6)

飯嶋 勇 製紙用内部添加剤と定着剤について (p.28~32, 表 6, 図 0)

石川軍司 陽イオン性紙力増強剤のカチオン性度 (p.33~39, 図 9, 表 2)

下野健一・幸原啓至 抄紙用粘剤としてポリアクリルアミド樹脂を使用した場合のサイジング方法について (p.40~47, 図 6, 表 7)

F・モッツ 製紙用ワックス・エマルジョンについて (p.48~59, 図 9, 表 0)

製紙工業 昭和 45 年 11 月号

小泉信義 紙パルプ産業排水とその処理(1) (p.7~9, 図 0, 表 3)

上野 敬 アメリカ紙パルプ技術協会 用水, 大気部会で発表された汚濁防止の諸問題(2) (p.10~12, 図 1, 表 1)

秋保清武 湿式による不織布の製造(その 2) (p.16, 図 1, 表 0) (p.46 へつづく)